

## 論 文

UDC 543.24-1 : 546.171.1 : 546.17 : 621.78.062.3

水素雰囲気中加熱による鋼中固溶窒素と窒化物窒素の  
分別定量について\*

川村 和郎\*\*・大坪 孝至\*\*・森 隆\*\*

Determination of Nitride and Dissolved Nitrogen in Steel by  
Hydrogen Hot Extraction

Kazuo KAWAMURA, Takashi ÔTSUBO, and Takashi MORI

## Synopsis:

A coulometric nitrogen analyser for the fractional determination of metallurgically dissolved nitrogen and various nitride precipitates in steel by hydrogen hot extraction has been developed. Nitrogen as  $\text{NH}_3$  in a hydrogen stream is successfully determined continuously by every  $0.5 \mu\text{g}$  and printed integrally by the analyser. Blank values of the determination are less than  $0.5 \mu\text{g N}$ .

Aluminium-killed steel with dissolved nitrogen and precipitated nitrogen is heated in a hydrogen stream through a wide range of temperatures from  $50^\circ\text{C}$  to  $1\,000^\circ\text{C}$ , with the combined application of the newly developed nitrogen analyser and isochronous heating, in place of both photometric analysis which yields the only one determination of total extracted nitrogen and isothermal heating that has been adopted by many investigators, and the extracted nitrogen as  $\text{NH}_3$  provides separate and quantitative determinations of dissolved and precipitated nitrogen.

Dissolved nitrogen is extracted at about  $265^\circ\text{C}$ , which corresponds to the reduction temperature of oxide film on specimens by hydrogen stream. Precipitated nitrogen as  $\text{AlN}$  is extracted mainly at about  $800^\circ\text{C}$ , and partially at the temperature between  $425$  to  $950^\circ\text{C}$  depending on the particle size and stability of the precipitates. Variations of extraction temperatures, therefore, also provide separative determinations of unstable fine precipitates and stable coarse nitride particles. Above mentioned experimental results are confirmed electron-micrographically and supported by the considerations of the reaction mechanism and the free energies of oxide film and nitride in the steel.

(Received May 23, 1973)

## 1. 緒 言

アルミキルド鋼中の窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) がブロム-エステル溶解法によつて鋼マトリックスから分離されることが BEEGLY<sup>1)</sup>によつて見い出されて以来、鋼中  $\text{AlN}$  の分析にはひろくこの方法が用いられており、また鋼中全窒素と  $\text{AlN}$  との差から固溶窒素量が求められている。しかしこれらの化学的方法で求めた値と鋼板の時効性や電子顕微鏡による析出物の観察結果および内部摩擦法による結果<sup>2)~5)</sup>はつねによく一致しているとはいえない。この不一致の原因は極微細粒の  $\text{AlN}$  がブロム-エステル溶液中に溶解したり、あるいはろ過のさいにろ過もれを生じることによると考えられている。

OELSEN<sup>6)</sup>は  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{B}$  などの窒化物を含む鋼を水素雰囲気中で加熱し、窒化物窒素が鋼中に

そのまま残留するのに対して、固溶窒素は水素と反応してアンモニアとなり雰囲気中に除去されることを利用して、結合窒素とフリーな窒素を分別して定量する方法を報告した。

著者らは同様な実験の結果、OELSEN<sup>6)</sup>らの加熱抽出温度  $750^\circ\text{C}$  よりもはるかに低い  $400\sim 500^\circ\text{C}$  においても、鋼中窒素がアンモニアとして抽出されるとともに窒化アルミニウムの析出が進行しており、この方法による分析結果ははじめの分析試料中の窒素の存在状態ではなく、水素中加熱抽出による加熱効果と窒素量の減少を含む新しい状態下の試料中での平衡状態にある窒素の存在状態量を示しているにすぎないことを見出し、一定温度に一

\* 昭和47年10月本会講演大会にて発表  
昭和48年5月23日受付

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

定時間保持する OELSEN らの加熱方式では鋼中のフリー窒素の正確な定量は困難であることを報告<sup>7)</sup>した。

OELSEN ら<sup>6)</sup>の報告の後、平衡的に進行する窒素のアンモニア抽出と窒化物析出をいかにして選択的にするかに努力が傾注され、適切な加熱温度と試料粒度の把握が試みられている<sup>8)~10)</sup>が、これらはすべて同じ実験方法、すなわち切削した鋼試料を水素気流中であらかじめ選定された一定温度で一定時間加熱し、その間にアンモニアとして抽出された窒素の全量と試料中に残留した窒素を定量するもので、問題の根本的解決には至っていない。本報告ではこれらの問題を解決するための検討結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

供試料の化学組成と熱履歴を Table 1 に示す。

試料 B は溶体化処理した試料 A の切削粉を石英管に入れ真空排気後、封管し、再び 1350°C で 2 hr 溶体化処理し水中で急冷したものである。

試料 B 以外の試料はすべて薄板状または塊状の試片を回転鋸盤で微細に切削したのち JIS 標準ふるいで粒度別に分級しとくに試料粒度を記したのもの以外は JIS 44

(目開き 44 $\mu$ ) 以上 JIS 74 (74 $\mu$ ) 以下のものをエーテルで脱脂し乾燥後実験に供した。

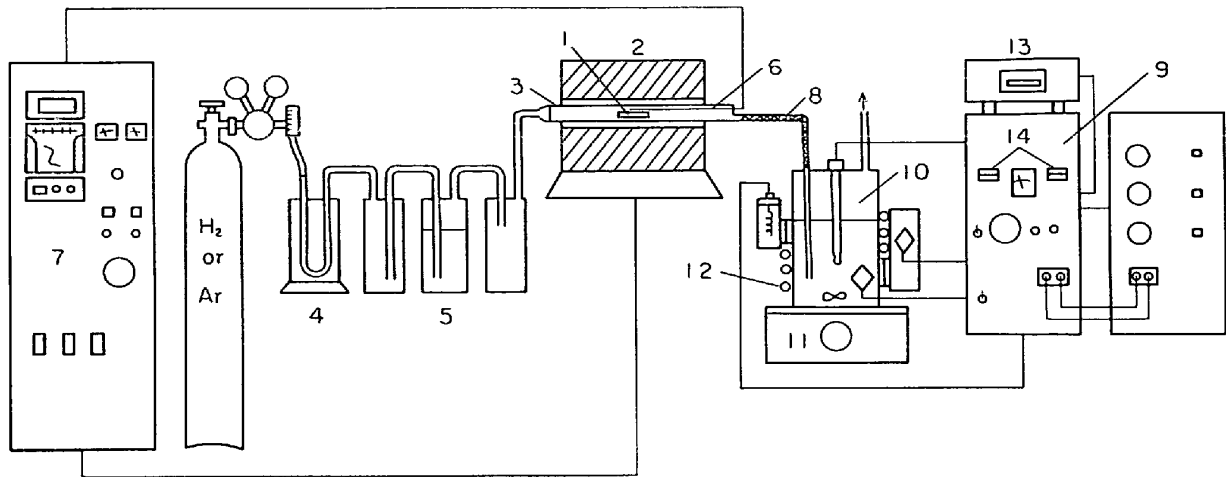
### 2.2 実験装置および実験方法

使用した装置の概略図を Fig. 1 に示す。試料 1 g を石英ボート ① (20×150 mm) にとり、管状電気炉 ② 中の石英管 (内径 25 mm) ③ 中に入れる。系を真空に排気したのち、精製した湿水素 (露点 25°C) を 300 ml/min の流量で流し昇温する。試料の加熱温度は試料直上に挿入された石英細管 (内径 3 mm) 中の  $P_t/P_r$ -Rh 熱電対によつて測定し、SCR プログラム温度制御器 ⑦ によつて測定温度と昇温プログラム (Fig. 2) の比較をし電気炉温度を自動制御した。Fig. 2 の昇温カーブは予備実験ののち最適の条件を決定した。設定温度に対する試料温度の誤差は +1~-10 deg. であつた。石英管中を流れた水素は結露を防ぐためヒーター ⑧ で加熱されたガラス管を通り、ガラス細管をへてクーロン滴定窒素分析器<sup>11)</sup>の吸収セル ⑩ に導かれる。吸収セルに入るまえに水分が器壁に結露するとこれにアンモニアが吸収されて低い結果を示す。吸収セルはマグネチックスターラーで攪拌し、またその外周を水冷し吸収液の温度変化を防止した。

実験中の空試験値は Fig. 2 に示した実験時間中を通

Table 1. Composition of specimens. (%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Al	B	N	N as AlN	Heat treatment
N-2	0.0024	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	—	—	0.0116	—	as cast
A	0.0054	0.19	0.59	0.001	0.004	0.053	—	0.0278	0.0007	1350°C×1 hr
B	0.0054	0.19	0.59	0.001	0.004	0.053	—	0.0117	—	1350°C×1 hr 200~300 Mesh 1350°C×2 hr
C	0.0046	0.19	0.59	0.001	0.004	0.053	—	0.0278	0.0183	1350°C×1 hr 650°C×1 hr
D	0.0045	0.019	0.32	0.004	0.017	0.038	—	0.0074	0.0011	Ar, 600°C×20 min
E	0.0045	0.019	0.32	0.004	0.017	0.038	—	0.0069	0.0052	Ar, 600°C×1340 min
F	0.20	0.28	1.44	0.006	0.005	0.046	0.0018	0.0155	0.0019	1250~930°C as forged
G	0.20	0.23	1.44	0.006	0.005	0.046	0.0018	0.0155	0.0138	950°C×1 hr as quench
H	0.163	0.38	2.24	0.021	0.009	0.064	0.0016	0.0066	0.0008	1250~930°C as forged
I	0.163	0.38	2.24	0.021	0.009	0.064	0.0016	0.0073	0.0036	950°C×1 hr as quench



1. Quarz boat. 2. Electric furnace. 3. Quarz tube. 4. Molecular sieve in liquid nitrogen. 5. Water bubbler. 6. Thermo-couple. 7. SCR-temperature program controller. 8. Heater. 9. Coulometric nitrogen analyser. 10. Absorption cell. 11. Magnetic stirrer. 12. Cooling coil. 13. Printer. 14. Pulse counter.

Fig. 1. Apparatus for hydrogen hot extraction.

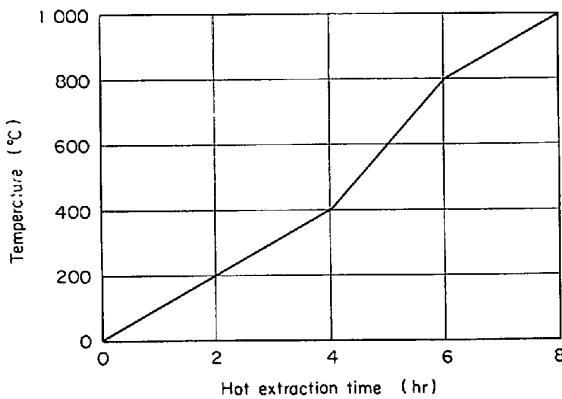


Fig. 2. Time-temperature schedule for hot extraction.

### 3. 実験結果

#### 3-1 鉄-窒素2元系試料についての実験結果

鉄-窒素2元系試料(N-2)中の窒素の水素気流中加熱抽出曲線を Fig. 3 に示す。図中で実線は測定されたアンモニア窒素量の積算値、点線は3分ごとの窒素分析値でこれは窒素分析値積算値曲線の微分曲線に相当する。Fig. 3 で明らかなように試料中の窒素は約 265°C からアンモニア生成を開始する。加熱抽出前の試料中で窒素(116 ppm)は、Fe-N 系平衡状態図<sup>14)</sup>から約 33 ppm が固溶し残り約 85 ppm が窒化鉄 ( $\gamma''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  または  $\alpha'\text{-Fe}_4\text{N}$ ) として存在していると考えられるが、この両者は点線で示した微分カーブで見られるように最低温度 265°C、半価幅約 100 deg. の一つのピークとしてアンモニアを生成している。抽出された窒素は 425°C までに 110 ppm に達し、その後 970°C までに徐々に 8 ppm が回収され合計 118 ppm となり試料中の窒素量と非常

じて  $\pm 3$  パルス以内でほとんど無視できる程度である。

供試料の全窒素量は化学分析、すなわち試料を 6N 硫酸に溶解し、ゲーチルツボにスタンプしたアスベストでろ過し、そのろ液から酸可溶性窒素を、また鉄-アルミニウム-窒素系試料では酸分解-水蒸気蒸留だけではとられない窒素であるので<sup>12)13)</sup>アスベストでろ過した残渣を硫酸-硫酸カリウムで 20 min 白煙処理して酸不溶性窒素を水蒸気蒸留-ネスラー吸光光度法で定量し、両者を合算して求めた。また対比のためブロム-酢酸メチル溶解した残渣についても水蒸気蒸留し窒素量を求めた(Beeghly 法)。また加熱抽出後の試料についても同様にして硫酸溶解し酸可溶性窒素と酸不溶性窒素を定量した。試料 F, G については溶融-ガスクロマトグラフ法で全窒素量を求めた。

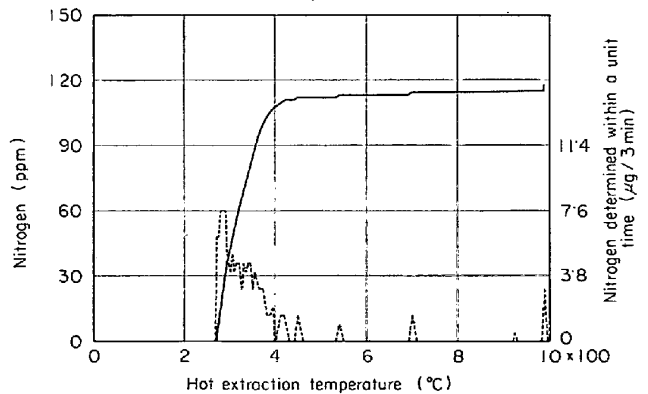


Fig. 3. Hot extraction curve for Fe-N binary alloy, (N-2).

によく一致している。425°C 以上で徐々に回収される窒素の鋼中での存在形態については、抽出された窒素が分析系に検出されるまでの単純な定量遅れも考えられるが、試料を Beeghly 法で分析し 5 ppm の窒素が定量されていることと対応させると熱的に安定な鉄窒化物が若干存在しているものと考えられる。

固溶窒素および窒化鉄窒素がアンモニアとして抽出される温度は従来 400°C 以上<sup>6)8)</sup>と考えられていたが、本実験で抽出反応は 265°C ではじまり実用的に応用できる程度の十分な反応速度をもつことが明らかとなった。

### 3.2 鉄-アルミニウム-窒素 3 元系試料についての実験結果

鉄-アルミニウム-窒素 3 元系で溶体化処理によつて AlN を固溶させれ試料 A を種々のサイズのふるいでふるい分けして試料中の水素加熱抽出曲線を Fig. 4 に示す。Fig. 3 と同様に 265~300°C でアンモニア生成反応の開始が認められる。しかし試料 A では Beeghly 法で定量される窒素が 7 ppm とごくわずかであるにもかかわらず、3.1 でアンモニア生成反応がほぼ完了した 425°C までに回収される窒素量は全量ではなく、試料のサイズが 44 μ 以下、44~74 μ、74~149 μ と増大するにしたがつて 240 ppm, 198 ppm, 160 ppm と減少する。その後さらに高温での加熱によつてそれぞれ 36 ppm, 58 ppm, 88 ppm が回収される。すなわち約 265°C から固溶窒素がアンモニアを生成するが、粒度の大きな試料では完全には抽出されず残留した窒素によつてその後の加熱時に AlN の析出が起こり、これが約 750°C にまで加熱されたときに再び固溶しアンモニアを生成している。水素中で加熱後の試料中に残留した窒素量はそれぞれ 2 ppm, 9 ppm, 8 ppm であつたが、これらを加算しても回収窒素量は 278 ppm, 265 ppm, 256 ppm となり粒度が大きくなると窒素回収のロスが増大している。この回収率の低下は、750°C 以上では一度生成したアンモニアが再び窒素ガスと水素ガスに分解する割合が急激に増加することによつて説明される。

いつぼう、切削した試料 A (44~74 μ) を真空に排気した石英管に封入し 1350°C で再び溶体化処理した試料 B (真空熱処理によつて試料 A と比べ窒素量が大幅に減少している) では Fig. 5 に示すように 265~425°C で試料中窒素の大部分の 108 ppm, 425°C 以上ではわずか 6 ppm が回収され、試料中の残留窒素 (2 ppm) を加算すると全窒素 (117 ppm) がほとんど回収されている。またこの試料では Fig. 4 b で認められた 750°C 以上でのアンモニア生成は認められない。試料 B は AlN の析出を生じない高温での加熱によつて試料 A の切削

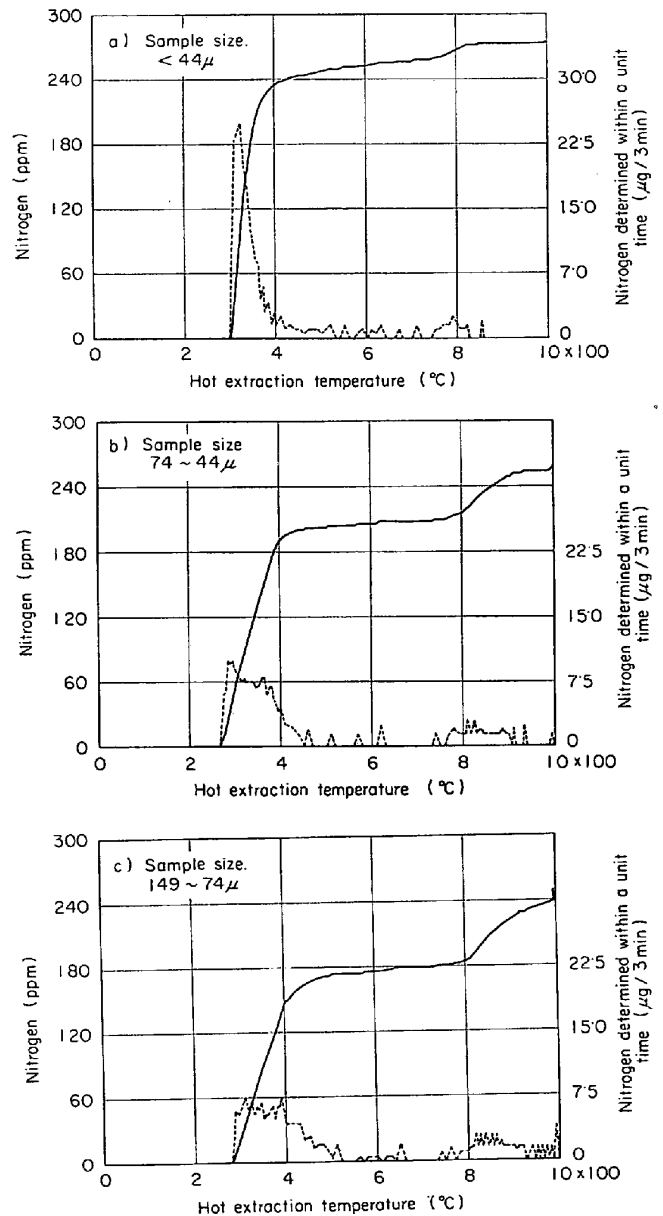


Fig. 4. Hot extraction curve for Fe-Al-N ternary alloy(A) with dissolved nitrogen. Effect of sample size.

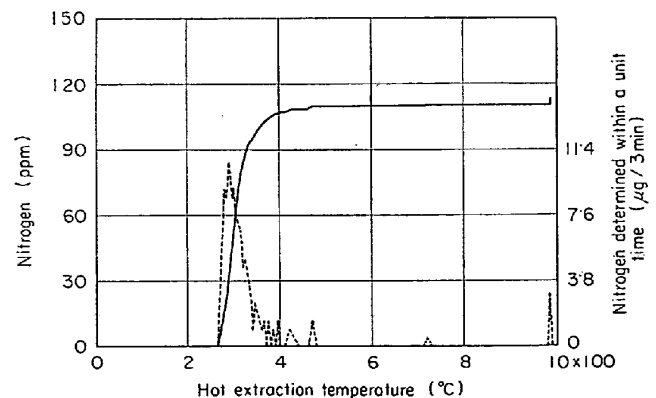


Fig. 5. Hot extraction curve for Fe-Al-N ternary alloy(B) with dissolved nitrogen. Effect of solution heat treatment after milling.

によつてもたらされた加工歪を除去したものと考えてよい。加工歪を除去した試料 B では窒素が低温で容易に抽出されるにもかかわらず、加工歪の残留した切削試料 A 中の窒素は Fig. 4b に見られるように、同一試料粒度でも水素中加熱による抽出速度がおそく、したがつて一定温度に達するまでに抽出される窒素量がすくなく、また一般の鋼材中での AlN の析出温度<sup>9)</sup>よりも著しく低温において析出が進行しており、また試料粒度が大きいとその量が増大しているが、これらは切削時の強い加工歪によつて誘起された AlN 析出核によつてもたらされた強い析出傾向によるものであるといえよう。この推論はアルミキルド冷延鋼板において 10% 程度の弱加工によつて AlN の析出が促進されるという報告<sup>10)</sup>ともよく一致している。

試料 A と同じ材料を 650°C に 1 hr 保持して十分に窒化アルミニウムを析出させた試料 C の水素中加熱抽出曲線を Fig. 6 に示す。Fig. 6 では Fig. 5 に見られるような約 265°C の固溶窒素によるアンモニア抽出は認められず、780°C 付近を中心とする AlN の再固溶によるアンモニア抽出が認められる。Fig. 6 の微分抽出曲線の半価幅が大きいことは AlN 析出粒度が微小粒から

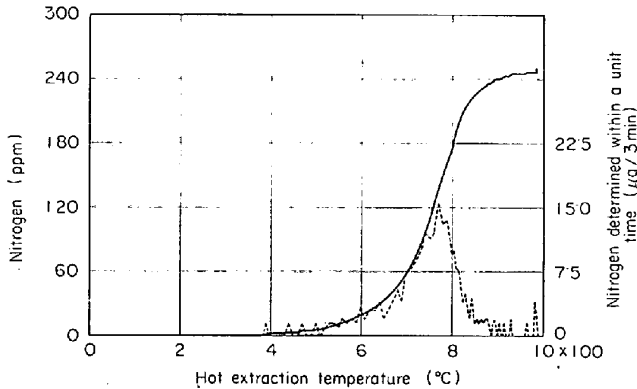
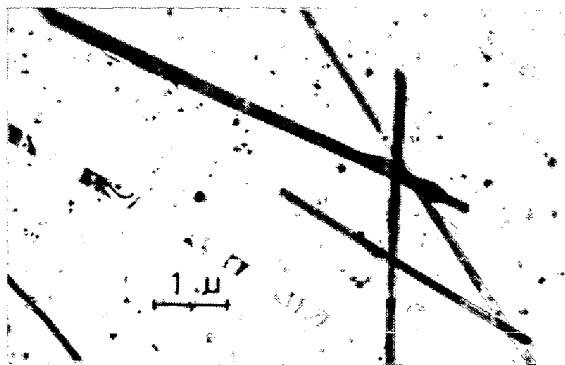
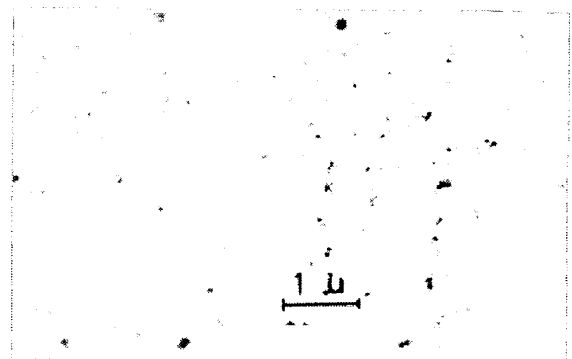


Fig. 6. Hot extraction curve for Fe-Al-N ternary alloy (C) with precipitated nitrogen.



×10000 (3/4)



×10000 (3/4)

Photo. 1. Electron micrograph of AlN in specimen (C).

Table 2. Effect of specimen mesh size on nitrogen content.

		(ppm)					
Sample	Mesh	24	28	60	100	200	<350
		28	60	100	200	350	
A		270	270	274	270	270	278
C		272	275	270	266	279	271

粗大粒までひろく分布していることを示唆しているが、電顕観察の結果 (Photo. 1) もこれと一致している。さきに述べた切削加工による析出核の影響も考慮しなければならないが、Fig. 6 での析出窒素量 (250 ppm) と Beeghly 法による定量結果 (183 ppm) の差の大部分はブromエステル溶解時とろ過時における微細 AlN の損失と考えられよう。この実験でも試料中残留窒素 (9 ppm) を加算しても回収窒素量は約 20 ppm 不足し、安定な析出物が高温 (750°C 以上) でアンモニアを生成する際にアンモニアの分解が著しくなることを示している。

最近、水素中加熱に最も適した試料粒度の検討にあつて、AlN を含む鋼の切削試料では AlN 粒子が鋼から脱落し、ふるい分けのさいにふるい下に集まるので微細な試料ほど窒素量が高値となることが報告<sup>9)10)</sup>されているが、著者らの実験では Table 2 に示すように AlN を析出させた試料 C も溶体化させた試料 A と同様に、試料粒度による全窒素量の変化は認められない。

Fig. 4 および Fig. 5 の結果は AlN を固溶させた試料においては切削によつて AlN の析出核が生成し、これによる妨害は試料を 44 µ 以下の極微細粒にすることによつてかなり軽減されるが、それでもまだ完全には取り除けないことを示している。いつばう試料調製のための手間を考えると出来るだけ大きな試料も使用できるこ

とが好ましい。試料Aは窒素量 278 ppm と非常に高く Al も相当量含有しており、この窒素をすべて固溶させたため極端に AlN を析出しやすい状態になっており、通常の 150 ppm 以下の窒素量の試料では妨害はそれほど著しくないと予想される。テストの結果も予想と一致し試料粒度 44~74 μ でほぼ満足できる抽出結果が得られている (Fig. 7, 9 参照)。したがって以後の実験は試料粒度 44~74 μ で実施した。

3.3 種々の試料への適用結果

アルミキルド冷延鋼板の再結晶組織に AlN が大きな影響を与えることはよく知られている<sup>2)</sup>が、最近花井ら<sup>5)</sup>は抽出レプリカによる電顕観察にもとづいて、アルミキルド冷延鋼板の焼鈍時の AlN 析出の初期に微細な立方晶析出物が認められ、さらに焼鈍時間を長くしあるいは焼鈍温度を高めると、従来から知られている六方晶窒化アルミニウムに変化することを報告している。これらの二つのタイプの AlN を分別して定量的に把握することは非常に有用なことであるが、従来の湿式化学的分析方法ではある一定粒度以上の析出物が定量されるだけで分別定量は不可能であった。二つのタイプの AlN を含む鋼試料に本法を適用した結果を以下に示す。試料 D は Ar 雰囲気中で 600°C で 20 min × 保持後水中に急冷し

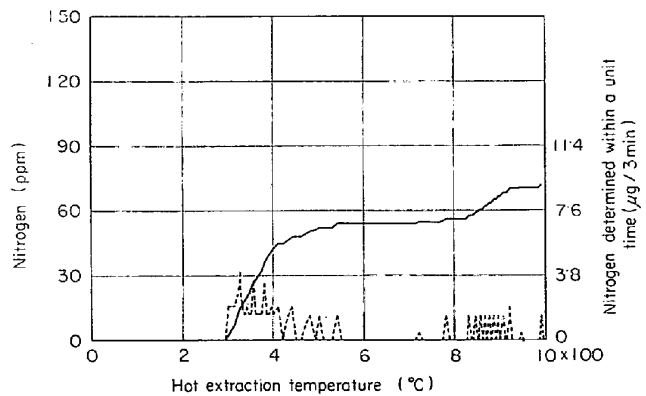
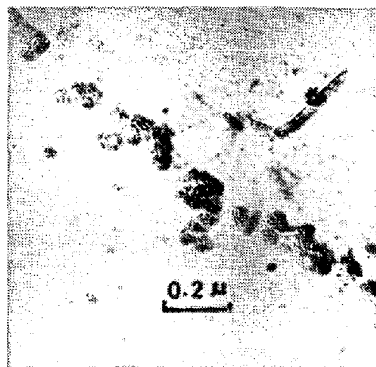


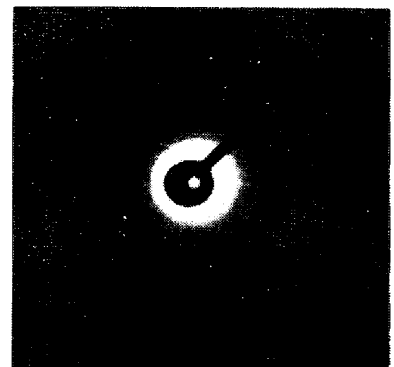
Fig. 7. Hot extraction curve for Al-Killed steel (D).  
 たもので、電顕観察で結晶粒界に析出した微細立方晶析出物が確認されている<sup>16)</sup> (Photo. 2 が、この試料の水素雰囲気加熱による抽出曲線を Fig. 7 に示す。約 300°C でアンモニア生成が始まり、生成したアンモニアの積算値は 400°C まで直線的に 45 ppm まで増加し 400~550°C で徐々に 10 ppm 増加したのち約 800°C まではアンモニアを生成せず、825°C 以上で再び 15 ppm を生成する。水素加熱抽出後の試料中に 3 ppm の窒素が定量され、これらを合算すると全窒素量に対応する窒素量が回収されている。またこの試料を Beeghly 法で定量し 11 ppm が得られたが、この値は 825°C 以上の生成分 15 ppm



×3000 (4/5)

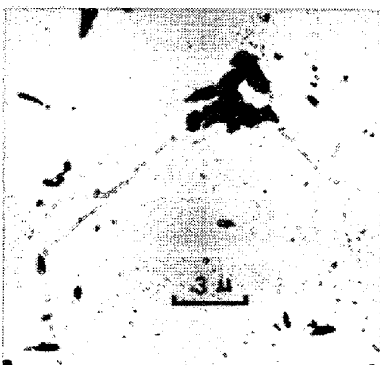


×40000 (4/5)

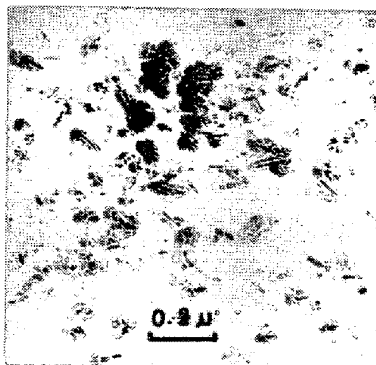


Cubic AlN.

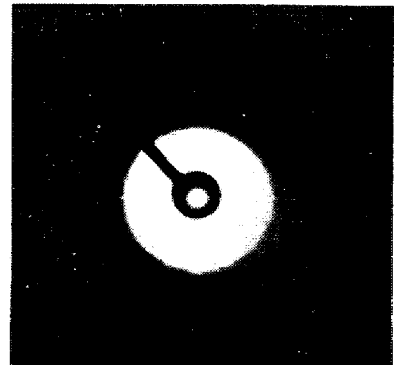
Photo. 2. Electron micrograph of AlN in specimen (D).



×3000 (4/5)



×40000 (4/5)



Hexagonal AlN.

Photo. 3. Electron micrograph<sup>16)</sup> of AlN in specimen (E).

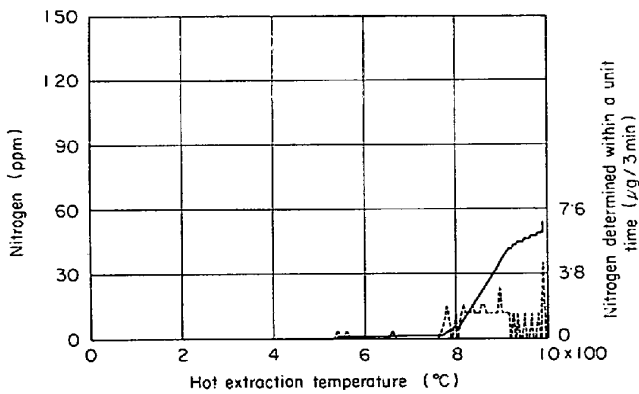


Fig. 8. Hot extraction curve for Al-Killed steel (E).

と加熱抽出後の残留分 3 ppm の合計 18 ppm のうち、一定の析出粒度以上の AlN が Beeghly 法で回収されることによると考えられる。

一方、同じ材料を同じ温度で長時間 (1 340 min) 保持後、水中で急冷した試料 E では電顕観察で結晶粒内および粒界に六方晶 AlN が確認されている<sup>16)</sup>が (Photo. 3), この試料の抽出曲線 (Fig. 8) では 530°C 以下でのアンモニア生成は認められず、固溶および窒化鉄の状態の窒素が存在しないことを示し、750°C 以上で急激に 53 ppm のアンモニアを生成している。加熱抽出後の試料中から 13 ppm の窒素が定量され、これを合算するとほぼ全窒素が回収されている。Fig. 7 と Fig. 8 の抽出曲線のパターンは全く異なり同一鋼板で熱処理履歴の差による鋼中窒素の存在状態の相違が本法によつて明確に示されている。しかし現段階では立方晶 AlN と六方晶を分別して定量的に把握することには成功していない。

鍛造のままのアルミキルド鋼厚板から切削した試料 F の抽出曲線 (Fig. 9) は 425°C までに抽出される固溶窒素が 118 ppm, 微細窒化物の窒素が 11 ppm, 粗大窒化物が 14 ppm あることを示している。また加熱抽出後の試料中に残留した窒素は 1 ppm であつた。同じ材料

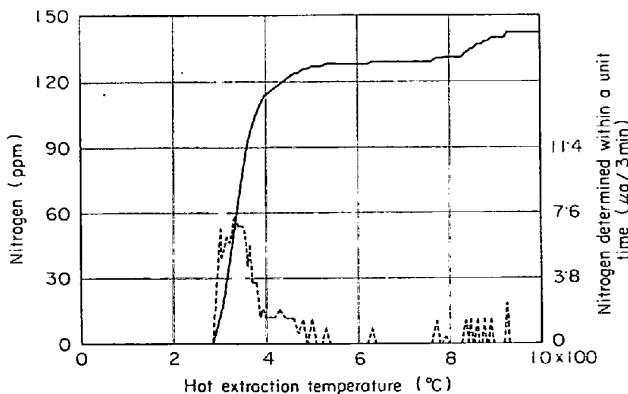


Fig. 9. Hot extraction curve for Al-Killed steel (F) (as forged).

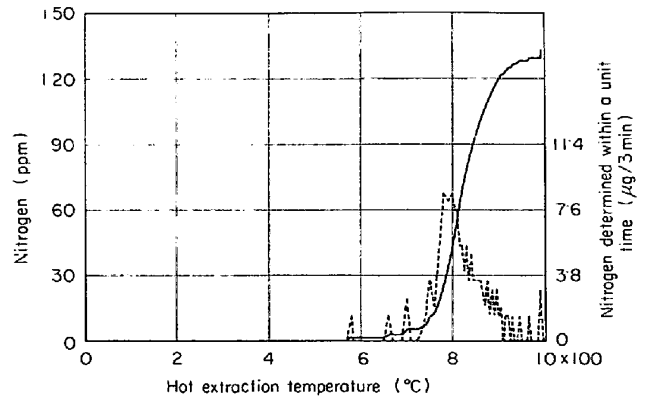


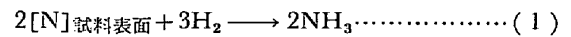
Fig. 10. Hot extraction curve for Al-Killed steel (G) (as quenched).

をさらに 950°C で 1 hr 保持したのち水中で急冷した試料 G (Fig. 10) は固溶窒素を含まず、ほとんどが粗大窒化物になつており、試料 F 中の固溶窒素がその後の熱処理によつてほとんど窒化物として析出したことを明らかに示している。

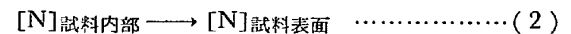
#### 4. 考 察

##### 4.1 鋼中窒素の抽出反応機構

鉄-窒素 2 元系試料では水素雰囲気中加熱による窒素抽出にはつぎの各反応しが関与していると考えられる。試料表面でのアンモニア生成反応 (1)



試料内部から表面への窒素の拡散 (2)



窒化鉄の固溶 (3) (4)

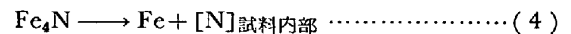
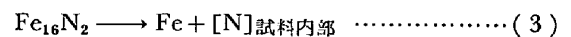
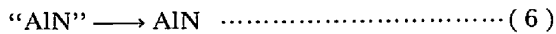
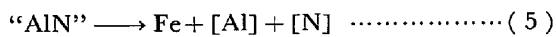


Fig. 4 の実線で示される抽出曲線の約 265°C からの鋭い立ち上がりは反応 (1) の開始を示し、これに伴う試料表面と内部の濃度勾配によつて固溶窒素が反応 (2) によつて表面へ拡散し、ひきつづき反応 (1) が継続する。反応 (1) および (2) の進行に伴つて試料内部の固溶窒素が減少し、いつぼう Fig. 2 に示した昇温プログラムに従つて試料温度が上昇するため窒素の平衡溶解度が増大する。したがつて反応 (3) および (4) は急激に進行する。反応 (3) および (4) の進行によつて窒化鉄がすべて消費されるとこれらの反応は停止し、続いて反応 (2) も停止し試料表面の固溶窒素がすべて消費されて反応 (1) が終了する。Fig. 3 に点線で示した 3 分ごとの窒素検出量曲線はアンモニア抽出曲線 (実線) の微分曲線、すなわち抽出速度を示している。この曲線の最初の立ち上がりの温度が反応 (1) の開始温度を示し、半価幅は反応

(3), (4) あるいは (2) によつて律速された反応 (1) で決まる。したがつてこの半価幅は反応 (2), (3), (4) に影響をおよぼす昇温速度や試料粒度などの実験条件によつて変化する。

鉄-アルミニウム-窒素 3 元系試料では、鉄-窒素 2 元系試料での反応 (1)~(4) のほかに次の反応を考慮しなければならない。

試料切削時の強い塑性加工で誘起された AlN 析出核の固溶 (5) および AlN への成長 (6)



反応 (3), (4) と比較してかなり高温で進行する AlN の固溶 (7)



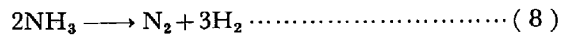
反応 (6) は試料 A のように窒素量が高くまた試料粒度が大きいものではとくに顕著で (Fig. 4c) あり、したがつて 425°C までに回収される窒素量が低下する。反応 (6) で生成した AlN はさらに高温になると、反応 (7) によつて再固溶し表面に拡散し ((2) 式) アンモニアを生成 ((1) 式) する。試料粒度が微細になると (Fig. 4a) 拡散反応 ((2) 式) に有利となり、また試料の単位重量当りの表面積が大となり抽出反応 ((1) 式) も促進される。したがつて AlN 析出核の成長反応 ((6) 式) よりも析出核の固溶 ((5) 式) が優先している。3 min ごとの窒素量検出曲線 (点線) の 300°C 付近のピークの半価幅は粒度の微細化と共に狭くなりシャープな検出を示している (Fig. 4)。

切削したのち再溶体化した試料 B の抽出曲線 (Fig. 5) では Fig. 4b に示したものと試料粒度が同じであるにもかかわらず、反応 (5), (6) に対応する半価幅の拡がりや高温 (約 800°C) での抽出が認められず、再溶体化によつて切削の影響が除去され AlN 析出核が消滅しこれが関与する反応 (5) および (6) が起こらないことを示している。

いつぼう AlN の析出している試料の抽出曲線 (Fig. 6, 7, 8, 11 点線) では約 450°C と約 800°C にそれぞれ中心をもつ二つのピークに大別される。低温側のピーク (Fig. 7) は固溶窒素ピークのすそにオーバーラップしがちで判別がやや困難であるが、鉄-窒素系試料 N-2 (Fig. 3) や再溶体化処理試料 B (Fig. 5) の結果と比較してみると、固溶窒素ピークにすぐ続いて不安定な微細析出物の固溶が起こっていると考えられる。AlN を固溶させた試料 A の試料粒度の大きいものでは (Fig. 4c) 400~500°C で窒素が抽出されているが、これも切削時に誘起された析出核から反応 (6) でできた AlN のうち不

安定な析出物が再固溶したものと考えられる。約 800°C に中心をもつ高温側のピークもそれぞれ中心温度と半価幅が異なり、AlN の固溶反応 (7) が析出物の粒度および安定性の分布に支配されていることを示している。

また 750°C 以上では (1) 式で生成したアンモニアが再び窒素ガスと水素ガスに分解する (8) 割合がしだいに増加する。



#### 4.2 鋼中窒素の加熱抽出開始温度について

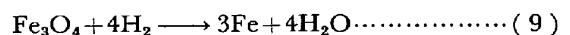
盛ら<sup>17)</sup>は水素による鋼の脱窒は 700~720°C で最も迅速に進行し、温度がこれ以下になると脱窒速度が急激に低下すると述べている。最近 SAUER ら<sup>18)</sup>は鋼中固溶窒素と窒化ニオブの分別定量に 400°C での脱窒反応を利用している。

著者らの実験では固溶窒素および窒化鉄によるアンモニア生成反応 (1) の開始温度が約 265°C と測定され、従来の報告値より非常に低い。

従来の報告値は一定温度で一定時間加熱後、吸収液に捕集された窒素量の分析値にもとづいて決定されたものが多いが、著者らが新たに開発したクーロン滴定窒素分析器によつて試料の加熱温度に対応して時々刻々に抽出される窒素を定量する装置と、これを用いることによつて実現できた等時加熱方式で得られた温度-窒素ダイアグラムではじめて正確な値が得られた。

化学工業においてアンモニア生成反応 (1) は 1 atm で 200°C においても 15% の収率を有する<sup>19)</sup>ことが知られているが、著者らのアンモニア生成開始温度が約 265°C であるという実験結果はつぎに述べる反応機構によつて妥当に説明される。

一般に鉄の表面は薄い酸化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 層で覆われている。またアンモニアを生成反応において触媒作用するのは酸化鉄ではなくて鉄である<sup>19)</sup>ことが知られている。したがつて、切削された試料が反応 (1) の触媒作用を開始するためには、試料表面を覆う酸化物層が水素によつて還元され鉄が露出する ((9) 式) ことが必要である。



水素による酸化鉄の還元反応 (9) の開始温度は酸化鉄および  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  混合ガスの標準自由エネルギーの考察によつて求められる。Fig. 11 は斎藤ら<sup>20)</sup>の各種酸化物の標準自由エネルギー/温度図から抜粋したものであるが、図中で線 JK は各温度における鉄酸化物の生成反応 (10)



の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  (酸素ポテンシャル) を示す。





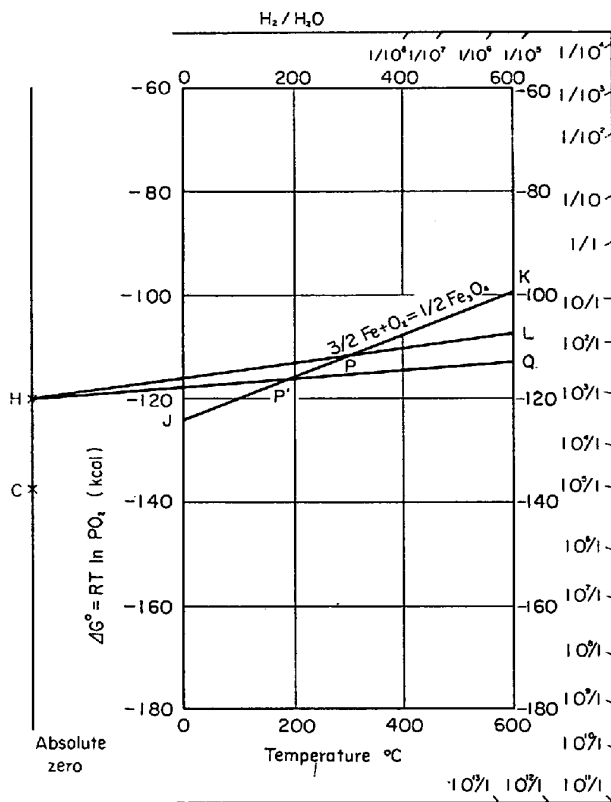
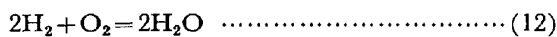


Fig. 11. Free energy temperature diagram for iron oxide in steel<sup>20)</sup>.

$\Delta G^\circ$  の絶対値が大きい酸化物ほどその  $\Delta G^\circ$  直線が Fig. 12 の下部に位置し安定であることはよく知られている。一方、反応 (12) において、



$H_2$ - $H_2O$  混合ガスの酸素ポテンシャルは式 (13), (14) により各  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  混合比に対応して H 点を通る直線群で示される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

酸素ポテンシャル、

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} \quad \dots\dots\dots (14)$$

著者らの実験では水素の露点を  $25^\circ C$  に設定したが、これは水蒸気圧 24 mmHg に相当し、これに対応する  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  から直線 HL が得られる。これが酸化鉄の生成反応 (10) の酸素ポテンシャル直線 JK と交わる点 P は水素による酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ ) の還元反応 (9) の開始温度を示すものであるが、Fig. 11 から読みとられる点 P の温度は約  $280^\circ C$  で、Fig. 3, Fig. 4 b, Fig. 5 などで認められる固溶窒素および窒化鉄によるアンモニア生成反応の開始温度の実測値  $265^\circ C$  とほぼ一致している。また Fig. 4 a, Fig. 4 c, Fig. 7, Fig. 9 では  $10 \sim 30$  deg. 高い開始温度が実測されているが、これは水素

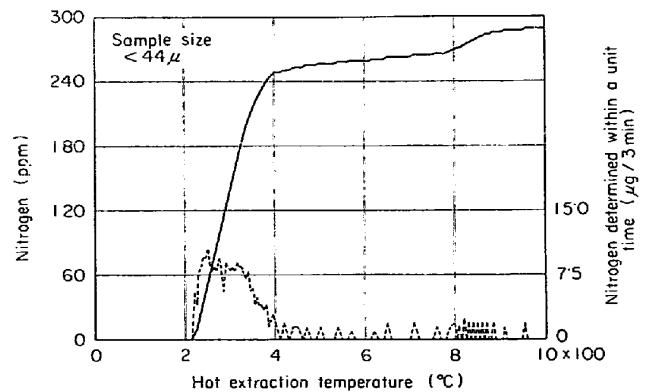


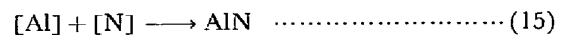
Fig. 12. Hot extraction curve in dry hydrogen atmosphere for Fe-Al-N ternary alloy (A) with dissolved nitrogen. (to be compared to Fig. 5a)

の露点が設定値からややずれたことによると考えられる (露点が  $30^\circ C$  にずれると交点 P は  $300^\circ C$  になることから妥当な推論と考えられる)。

以上に述べたような、アンモニア生成反応 (1) の開始温度が水素による酸化鉄層の還元反応 (9) の開始温度で決定されるという機構は、従来の鋼中窒素の水素による抽出の研究では考察されていないが、これを実験的に確認するために補足実験をおこなった。すなわち水素露点を下げるため、Fig. 1 の加湿器 ⑤ の水を排出し逆に液体窒素で冷却し除湿した。この実験条件で水素露点は  $0^\circ C$  と実測された。Fig. 4 a に用いたものと全く同じ試料をこの条件で水素加熱抽出した結果を Fig. 12 に示す。Fig. 12 ではアンモニア生成反応の開始反応が  $220^\circ C$  まで低下しているが、いつぼう Fig. 11 においてこの実験の水素露点 ( $0^\circ C$ , 水蒸気圧 4.6 mmHg) に対応する酸素ポテンシャル直線 HQ は酸化鉄生成反応 (10) の直線 JK と点 P' で交わり P' の温度は約  $200^\circ C$  で実測値とほぼ一致しており、上記の反応開始機構を裏づけている。

乾水素抽出で固溶窒素や窒化鉄の抽出開始温度が低下することは、固溶窒素等と微細窒化物の分別定量をさらに容易にする有効な手段を提供するものであるが、今後ひきつづき検討の予定である。

アンモニア生成反応 (1) が  $300^\circ C$  以下の低温で開始され、実用的に十分な反応速度を有しているのに反して AlN の析出反応 (15)



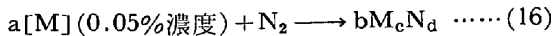
の反応速度は温度の低下と共に急激に減少する。著者らの用いた等時昇温方式では、窒化物析出のおこらない低温で固溶窒素および窒化鉄窒素をすべて抽出定量したのち高温に加熱するので、従来指摘されている<sup>7)8)</sup> 水素加

熱抽出時の AlN の析出が防止され、正確な状態分析結果が得られる。ただし高窒素アルミキルド鋼で溶体化処理した試料では AlN 析出傾向が著しく、切削加工による析出核生成の影響をうけることがある。

4.3 鋼中窒化物の加熱抽出温度について

4.1 で述べた鋼中窒化物の抽出反応機構および加熱抽出温度は、窒化物の標準自由エネルギーの考察によつて妥当に裏づけされる。

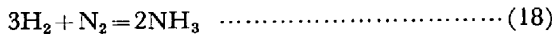
Fig. 13 は鋼中窒化物についての標準生成自由エネルギー/温度図で(補遺参照)、図中の線は合金元素 0.05% を含む鋼中の各種窒化物の生成反応 (16)



の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  (窒素ポテンシャル) を示す。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = RT \ln P_{N_2} \dots\dots(17)$$

一方、反応 (18)



において、 $H_2-NH_3$  混合ガスの窒素ポテンシャルは式 (19) および (20) により各  $(P_{NH_3})^2 / (P_{H_2})^3$  混合比に対応して N 点を通る直線群で示される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3 \cdot P_{N_2}} \dots\dots(19)$$

$$RT \ln P_{N_2} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{H_2})^3} \dots\dots(20)$$

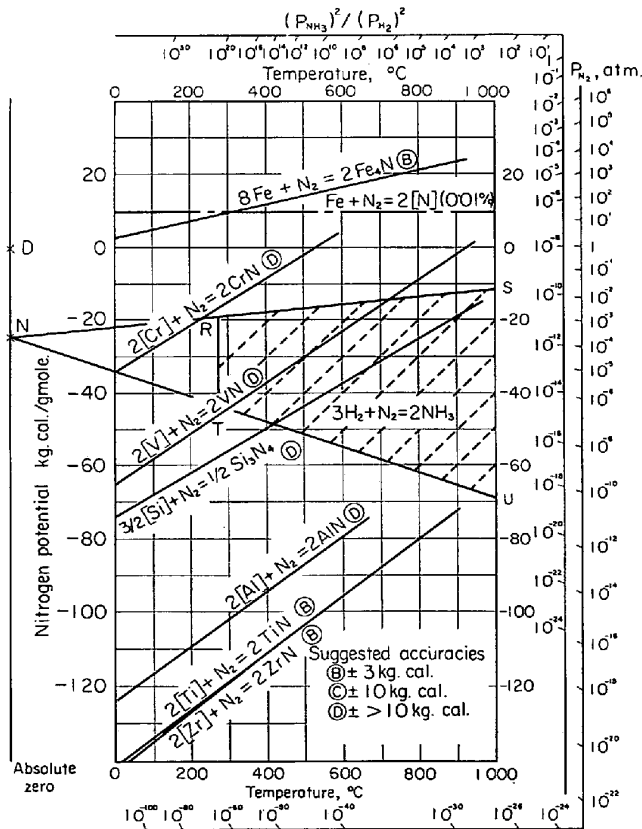


Fig. 13. Free energy temperature diagram for nitrides in steel.

著者らの実験におけるアンモニア抽出の最高値(約 25  $\mu\text{g}/3 \text{ min}$ )と最低値(約 0.1  $\mu\text{g}/20 \text{ hr}$ )を水素中分圧に換算し、式 (20) で窒素ポテンシャルに直すと、直線 NS と直線 NU が得られる。これにアンモニア生成反応 (1) の開始温度に対応する直線 RT を加えた 3 本の直線でかこまれた領域 SRTU が得られる。加熱抽出実験時の水素雰囲気窒素ポテンシャルは、Fig. 13 においてその加熱温度の線上で、ごく短時間前に抽出されたアンモニア量に対応してこの領域内で変動していると考えられている。

固溶窒素や窒化鉄の窒素ポテンシャルは実験に用いた各温度範囲にわたつて、水素雰囲気窒素ポテンシャル領域 SRTU のはるか上側にあり、抽出反応開始温度以上で両者の加熱抽出が容易に進行することを示している。また固溶窒素と窒化鉄の窒素ポテンシャルは抽出反応開始温度にごく近い約 300°C で交差し、この温度以上での窒化鉄の固溶反応 (4) の進行を支持し、両者の抽出ピークが見かけ上一致する実験事実ともよく合致している。

一方、鋼中 AlN の窒素ポテンシャルは 800°C 以下ではこの領域のはるか下側にあり、約 800°C でこの領域と交差し、Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 の約 800°C における AlN の分解によるアンモニア生成の実験事実とよく合致している。しかし Fig. 7 の 450°C 付近のピーク、あるいは Fig. 7 に見られる 800°C よりかなり低温側から徐々に増加するピークを示唆するものは得られないが、これは Fig. 13 の AlN の窒素ポテンシャルが安定な六方晶 AlN に関するデータだけから計算され図示されていることに起因していると考えられる。また Fig. 13 から本法が鋼中の ZrN, TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などの窒化物と固溶窒素、窒化鉄との分離定量にも有効に適用できることが予測される。

4.4 Beeghly 法による分析値との比較

水素加熱抽出法による実験結果を抽出温度別および加熱後の試料中残留量にわけて整理すると、Table 3 が得られる。窒化物窒素の合計量 [(全窒素量) - (425°C 以下で抽出される窒素量)] はつねに Beeghly 法の結果を上回っており、微細 AlN の溶解、ろ過もれによる損失を裏づけている。

425~750°C の加熱で窒素が相当量抽出される試料では、抽出レプリカの電顕観察で数 10Å の微細析出物が多く認められている (Photo. 2)。

K. H. KOCH<sup>21)</sup>らは焼鈍時間を変えて AlN の析出粒度を変えた種々の試料について水素加熱抽出法と Beeghly 法の結果を比較して、Beeghly 法で回収できる AlN は

Table 3. Comparison of results by hot extraction method and Beeghly method.

Sam-ple.	Total Nitrogen	Nitrogen by hot extraction method						Nitrogen by Beeghly method
		(1) ~425°C	(2) 425~750°C	(3) 750°C~	(4)* remained in specimen	(5) balance	(6) (3)+(4) +(5)	
C	278	2	108	140	9 ( 6)	19	168	183
D	74	45	10	17	3 ( 0)	-1	19	11
E	69	0	2	53	13 (12)	1	67	52
F	155	118	11	14	1 ( 0)	11	26	19
G	155	0	11	122	1 ( 0)	21	144	138
H	66	27	8	22	7 ( 5)	-2	27	8
I	73	10	5	42	19 (15)	-3	58	36

\* including acid-insoluble nitrogen shown in ( ).

80Å 以上であると報告しており、ほぼ一致した結果を示している。

窒化物窒素の合計量から不安定な微細窒化物に相当する窒素量を差引くと安定窒化物量 (Table 3 (6)) が求められ、ほぼ Beeghly 法の結果と対応する値が得られている。Beeghly 法ではブロムエステル溶解残渣の硫酸白煙処理をおこなわないのに対し、Table 3 (4) に示した試料中残留窒素は硫酸白煙処理して得られた酸不溶性窒素を含むデータであり、さらに試料 F、G、H、I ではボロンを含有しているため、このバイアスが著しいこと、また高窒素試料 C での切削加工による影響などを考えれば上記の対応はかなり良いと考えられる。

4.5 窒素抽出パターンによる鋼中窒素の存在状態の簡易判別について

各温度で抽出された窒素を試料中窒素に対する回収率で表示すると、試料中窒素の存在状態を簡易に把握し比較できる窒素抽出パターン図 (Fig. 14) が得られる。

これによれば鋼中窒素が固溶 (窒化鉄を含む) 不安定窒化物、安定窒化物あるいは超安定窒化物として存在している状態が容易に把握される。Fig. 14 a は固溶窒素 (窒化鉄を含む) のみを含む試料 (N-2)、b は窒素がすべて AlN として析出している試料 C、c は固溶窒素、

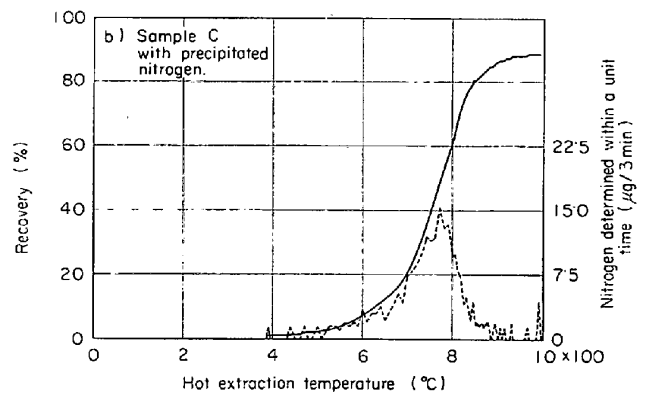


Fig. 14-b. Hot extraction patterns for various steel samples with different nitrogen phases.

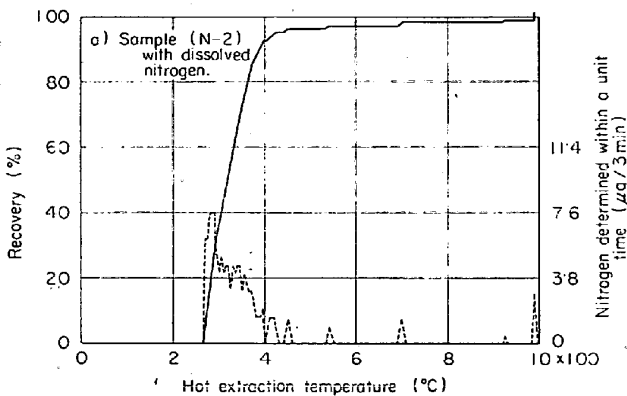


Fig. 14-a. Hot extraction patterns for various steel samples with different nitrogen phases.

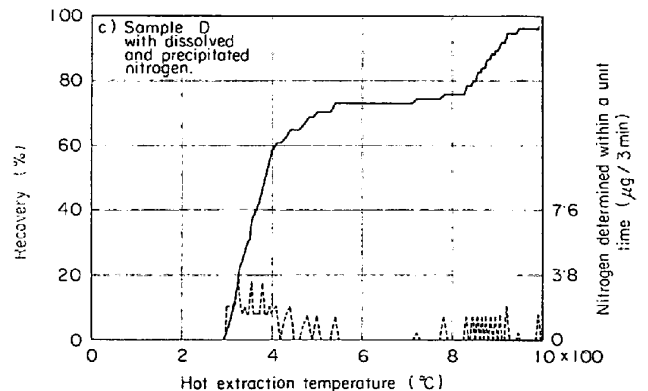


Fig. 14-c. Hot extraction patterns for various steel samples with different nitrogen phases.

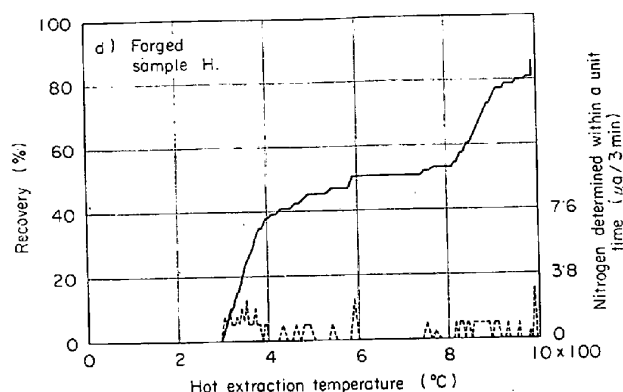


Fig. 14- d. Hot extraction patterns for various steel samples with different nitrogen phases.

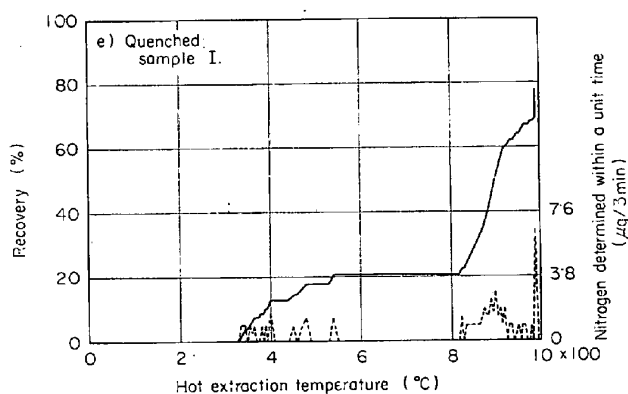


Fig. 14- e. Hot extraction patterns for various steel samples with different nitrogen phases.

不安定な AlN, 安定な AlN を含む試料Dの抽出パターン図である。これらと試料HおよびIのパターン図 (d および e) を比較すれば鍛造のままの試料H中の窒素の40%が固溶状態で, 10%が不安定窒化物, 35%が安定窒化物, 残りが安定窒化物ないし超安定窒化物 (BN を含む) と考えられる。また同じ試料を 950°C で 1hr 保持後急冷した試料Iでは全窒素の約 12% が固溶窒素, 8%が不安定窒化物, 約 60%が安定窒化物, 残りが超安定窒化物 (BN を含む) と考えられる。

## 5. 結 言

水素雰囲気中加熱抽出法による鋼中窒素の状態分析の問題点を検討し, つぎの結論を得た。

(1) 装置の窒素定量系にクーロン滴定窒素分析器を用い, 生成するアンモニアを時々刻々に定量し, 試料加熱に等時加熱方式を用いることによつて, 鋼中窒素を固溶と析出の二つの状態に分別して定量できる。

(2) 固溶窒素 (窒化鉄窒素を含む) は約 265°C の加熱温度で抽出が開始される。この温度は試料表面の酸化層が水素によつて還元される温度に対応している。

(3) AlN として析出した窒素は主として約 800°C

で抽出されるが, 析出物の粒度などの分布にしたがつて 1 部は 425~950°C で抽出される。抽出温度は析出物の粒度をほぼ代表し, 不安定な微細窒化物と安定な粗大窒化物を分別定量することができる。

(4) 上記の実験結果は電顕観察の結果とも一致し, 反応機構や酸素ポテンシャルおよび窒素ポテンシャルの考察から妥当に説明される。

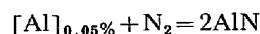
終わりに本研究にあたり試料提供および電顕観察等でご協力いただいた当社名古屋製鉄所の竹本, 水山の両氏および当所の芹生氏, また考察にあつて有益な助言をいただいた当所の新名氏にお礼申し上げます。

## 補 遺

窒化物生成の標準自由エネルギーの計算

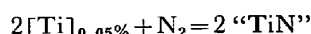
PEARSON ら<sup>22)</sup>は鋼中の 1%濃度の各種合金元素について標準自由エネルギーを求めているが, これにならつて 0.05% 濃度の各種合金元素について求めたものを Fig. 14 に示した。得られた関係式を下記に示す。

AlN



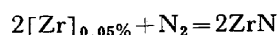
$$\Delta G_{298-932^\circ\text{K}} = -144,300 + 73.8T$$

TiN



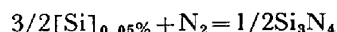
$$\Delta G_{298-1155^\circ\text{K}} = -160,500 + 73.8T$$

ZrN



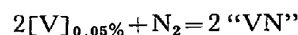
$$\Delta G_{298-1135^\circ\text{K}} = -163,800 + 76.8T$$

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



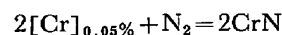
$$\Delta G_{298-1680^\circ\text{K}} = -90,000 + 60.8T$$

VN



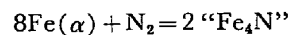
$$\Delta G_{298-1600^\circ\text{K}} = -83,300 + 69.5T$$

CrN



$$\Delta G_{298-1800^\circ\text{K}} = -51,000 + 63.3T$$

Fe<sub>4</sub>N



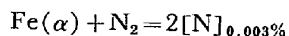
$$\Delta G_{298-860^\circ\text{K}} = -5,800 + 24.5T$$

(試料中には Fe<sub>4</sub>N のほかに Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> が生成していると考えられるがこれについては信頼すべき熱力学データが得られていない。)

固 溶 窒 素

PEARSON ら<sup>21)</sup>は固溶窒素濃度 0.01% について標準自由エネルギーを求めているが, こらにならつて著者らの実験で固溶窒素が抽出される温度での濃度 (約 0.003%)

について標準自由エネルギーを求めた.



$$\Delta G_{298-1189^\circ\text{K}} = 9,760 + 2 \cdot 5T$$

文 献

- 1) H. F. BEEGHLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513.
- 2) W. C. LESLIE, R. L. RICKETT, C. L. DOTSON, and C. S. WALTON: Trans. ASM, 46 (1954), p. 1470
- 3) R. H. GOODENOW: Trans. ASM, 59 (1966), p. 804
- 4) 市山, 小泉, 吉田, 渡辺, 西海: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1229
- 5) 花井, 竹本, 水山, 佐直: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 386
- 6) W. OELSEN and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 141
- 7) 川村, 大坪, 森: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1134
- 8) T. R. DULSKI and R. M. RAYBECK: Anal. Chem., 41 (1969), p. 1025
- 9) G. WHITE, G. D. HALL, and R. FISHER: BISRA OPEN REPORT MG/D/695/70
- 10) T. K. WILLMER and K. ZIMMERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p.877
- 11) 川村, 大坪, 大野: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S 562
- 12) 川村, 大坪, 後藤: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, S 541
- 13) H. J. WIESTER, W. BADING, H. RIEDEL, and W. SCHOLZ: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 773
- 14) L. J. DIJKSTRA: Trans. AIME, 185 (1949), p. 252
- 15) 吉田, 古林, 遠藤: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, S 471
- 16) 花井, 竹本, 水山: 私信
- 17) 盛, 一瀬, 丹羽: 鉄と鋼, 58 (1972) 9, p. 1264
- 18) K. H. SAUER and G. NAUMANN: Arch. Eisenhüttenw. 41 (1970), p. 745
- 19) F. HABER and R. le. ROSSIGNOL: Ber., 40 2144, (1910)
- 20) 斎藤, 佐野, 可知, 川合, 森岡: 冶金物理化学, 日本金属学会
- 21) K. H. KOCH, G. SCHMOLKE, G. LANGENSCHIED, and M. KRATSCHRES: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 649
- 22) J. PEARSON and J. C. ENDE: JISI, 175 52~58 (1953)